PATENT ABSTRACTS OF APPLYPTO 22 JUL 2005

(11)Publication number:

2002-182326

(43)Date of publication of application: 26.06.2002

(51)Int.CI.

G03C 1/035 G03C 1/09 G03C 1/16 G03C 1/20 G03C 1/34 G03C 7/34 G03C 7/36 G03C 7/38 G03C 7/392

(21)Application number: 2001-340482

(22)Date of filing:

06.11.2001

(71)Applicant : AGFA GEVAERT NV

(72)Inventor: LY CUONG DR

DRABER EDGAR DR FEIGL MATTHIAS HELLING GUENTER DR

KALUSCHKE THOMAS MISFELDT MICHAEL DR

NIETGEN MARIA

TEITSCHEID HEINZ-HORST

WEIMANN RALF DR WIESEN HEINZ

(30)Priority

Priority number: 2000 10055094

Priority date : 07.11.2000

Priority country : DE

(54) COLOR PHOTOGRAPHIC SILVER HALIDE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color photographic silver halide material suitable for digital exposure and analog exposure and characterized by sharp gradation and stable latent image quality independent of exposure time.

SOLUTION: The color photographic silver halide material capable of forming a negative when developed, having silver halide, at least 95 mol% of which comprises AgCl, including at least one photosensitive silver halide emulsion layer and containing at least one of compounds of the formula [IrClnF6-n]2-M2+ (I) [where (n) is 0 or an integer of 1-6 and M2+ is 1 or 2 cations having 2 positive charges in total], the formula [Fe(CN)6]m-Mm+ (II) [where (m) is 2 or 3 and Mm+ is 1-3 cations having 2 or 3 (m) positive charges in total] and formula (III) [where (o) is 0, 1 or 2 and R is alkyl, aryl or aralkyl] in the silver halide is characterized by clear contrast and a stable latent image independent of exposure time under scanning exposure or in analog exposure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.10.2004

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] At least one blue sensitivity silver halide emulsion layer which is developed, and can form a negative and contains a base material and at least one sort of yellow couplers, At least one green sensibility silver halide emulsion layer containing at least one sort of Magenta couplers, And it comes to contain at least one red sensitivity silver halide emulsion layer containing at least one sort of cyan couplers, the color photography silver halide ingredient with which at least 95-mol% of the silver halide consists of AgCl — it is — an ingredient — at least one sort of formulas (I), (II), and (III):[IrClnF6-n]2-M2+(I)

[-- a formula -- inside -- n -- zero -- or -- one - six -- an integer -- being shown -- and -- M -- two -- + -- two -- positive charge -- the total number -- having -- one -- or -- two -- a piece -- a cation -- being shown --] -- [-- Fe -- (-- CN --) -- six --] -- m-Mm -- + -- (II)

It is [Formula 1] [which m shows 2 or 3 and shows among a formula 1-3 cations in which Mm+ has the total number of the positive charge of m].

It is the color photography silver halide ingredient characterized by containing at least one photosensitive silver halide emulsion layer containing the compound of [o shows 0, 1, or 2, and R shows alkyl, aryl, or an aralkyl among a formula].

[Claim 2] The color photography silver halide ingredient according to claim 1 which the amount of a compound (I) is the range which is 10nmol – 5micro mol per [which is one mol] AgCl, and is the range which is 10nmol – 10micro mol per [whose amount of a compound (II) is one mol] AgCl, and is characterized by being the range of 0.1 millimols – 5 millimol per [whose amount of a compound (III) is one mol] AgCl.

[Claim 3] A color photography silver halide ingredient given in claims 1 and 2 characterized by doping the silver halide further by at least one sort of metals of the IVA group of the periodic table of an element, a VIIIB group's another metal, an IIB group's metal, Ga, In, Tl, germanium, Sn, Pb, Re, Au and Pr, or Ce. [Claim 4] A silver halide emulsion is blue sensitivity, and they are at least one sort of formulas IX [** 2].

$$R^{32}$$
 R^{32}
 R^{33}
 R^{34}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}

Carry out mutually-independent [of X1 and X2] among [type, and S or Se is shown and it carries out mutually-independent [of R31-R36]. [whether a hydrogen atom or a halogen atom, alkyl, alkoxy ** aryl or a HETARIRU radical is shown and] Or R31, R32 or R32 and R33, R34 and R35, or R35 and R36 show the ** member of condensation benzene, naphthalene, or a heterocycle type ring, and it carries out mutually-independent [of R37 and R39]. Alkyl, sulfoalkyl, carboxy alkyl, -(CH2) ISO2R39SO2-alkyl, - CH2ISO2R39CO-alkyl, -(CH2) ICOR39SO2-alkyl, or a -(CH2) I-COR39CO-alkyl group is shown. R -- 39 -

N - or - NH - being shown - I - one - six - an integer - being shown - and - M - a charge - equalization - required - obtains - a counter ion - being shown - compound - containing - things - the description - ** - carrying out - a claim - one - three - some - one - a term - a publication - color photography - a silver halide - an ingredient.

[Claim 5] at least one blue sensitivity layer - at least one sort of formulas IV - [Formula 3]

$$\mathbb{R}^{1} \xrightarrow{\mathbb{R}^{5}} \mathbb{H} \xrightarrow{\mathbb{R}^{2}} \mathbb{R}^{4}$$
 (IV)

R1 shows alkyl, alkoxy ** aryl, or HETARIRU among [type. R2 shows alkoxy ** aryloxy or a halogen, and R3 shows -CO two R6, -CONR six R7, -NHCO two R6, -NHSO2-R6, -SO2NR six R7, -SO2NHCOR6, or -NHCOR6. R4 shows hydrogen or a substituent and the radical in which R5 is separated during hydrogen or coupling, and it deals is shown. R6 and R7 mutually-independent -- carrying out -- hydrogen -- alkyl -- or -- aryl -- being shown -- and -- R -- two -- R -- three -- and -- R -- four -- a set -- one -- a ** -- ballast -- a radical -- it is --] -- yellow -- a coupler -- containing -- things -- the description -- ** -- carrying out -- a claim -- one -- four -- some -- one -- a term -- a publication -- color photography -- a silver halide -- an ingredient .

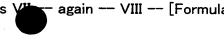
[Claim 6] a silver halide emulsion — red sensitivity — it is — and at least one sort of formulas X or XI — [Formula 4]

$$R^{45}$$
 R^{45}
 R^{45}

Carry out mutually-independent [of R41-R46] among [type, and have the same semantics as R31-R36, and it carries out mutually-independent [of R47 and R48]. Have the same semantics as R37 and R38, and it carries out mutually-independent [of R49 and R50]. A hydrogen atom, alkyl, or an aryl group is shown. R51 A hydrogen atom, It is a color photography silver halide ingredient given in any 1 term of claims 1-5 which shows a halogen atom or an alkyl group and is characterized by M containing the compound of] in which the counter ion which is required for charge equalization and is obtained is shown. [Claim 7] At least one green sensibility layer is at least one sort of formulas V or VI [** 5].

It carries out mutually-independent [of R8 and R9] among [type. Hydrogen, alkyl, an aralkyl, Aryl, aryloxy, alkylthio, aryl thio, amino, ANIRINO, acylamino, cyano ** alkoxy carbonyl, alkyl carbamoyl, or alkyl sulfamoyl is shown. These radicals may be permuted further here and at least one of the radicals of these contains a ballast radical here. And R10 is a color photography silver halide ingredient given in any 1 term of claims 1-6 characterized by containing the Magenta coupler of] in which the radical in which dissociates during hydrogen or coloring coupling and it deals is shown.

[Claim 8] at least one red sensitivity layer — at least one sort of formulas Via— again — VIII — [Formula



It is [Formula 7] [which carries out mutually-independent [of R11, R12, R13, and R14] among a formula, and shows hydrogen or C1-C6 alkyl group].

R15 shows alkyl, the alkenyl, aryl, or HETARIRU among [type. R16 and R17 show H, alkyl, the alkenyl, aryl, or HETARIRU. The radical in which R18 is separated under H or color development conditions, and it deals is shown, and R19 is -COR20, -CO two R20, -CONR 20R21, -SO two R20, -SO2NR 20R21, -CO-CO two R20, -COCONR 20R21, or a formula [** 8].

A ** machine is shown and R20 shows alkyl, the alkenyl, aryl, or HETARIRU. R21 shows H or R20, and R22 shows -N= or -C(R25) =. R23, R24, and R25 -- OR21, -SR21, -NR 20R21, and - a color photography silver halide ingredient given in any 1 term of claims 1-7 which shows R21 or Cl and is characterized by p containing the cyan coupler of] which shows 1 or 2.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002−182326 ∠

(P2002-182326A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FΙ			デ	-マコード(参考)
G 0 3 C 1/035		G03C	1/035		С	2H016
1/09			1/09			2H023
1/16			1/16			
1/20			1/20			
1/34			1/34			
•	審査請求	未請求 請求	項の数 8	OL	(全 46 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願2001-340482(P2001-340482)	(71) 出顧人	. 5931944	76		
			アグフフ	アーゲ	ヴエルト,ナ	ームローゼ・フ
(22)出願日	平成13年11月6日(2001.11.6)		エンノー	ートシ	ヤツプ	
			ベルギー	-・ピ	ー2640モルト [、]	セル・セプテス
(31)優先権主張番号	10055094. 0		トラート	-27	•	
(32)優先日	平成12年11月7日(2000.11.7)	(72)発明者	う クオング	ナ・リ		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ・	・デー	ー50858ケルン	/・イグニシユ
		•	トラーも	⊵24		
		(72)発明者	ナンドガー	-• F	ラバー	
			ドイツ・	・デー	ー51519 オー デ	ニ ンタール・シ
			ユトラナ	サーホ	フ18	
		(74)代理人	1000607	'82		
	•		弁理士	小田	島平吉	
						最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラー写真ハロゲン化銀材料

(57)【要約】

【課題】 デジタル露光およびアナログ露光に適しそして露光時間に無関係な鮮鋭な階調および安定な潜像品質により特徴づけられる材料を提供すること。

【解決手段】 現像されてネガを形成することができ、 ハロゲン化銀の少なくとも95モル%がAgClよりなり、そして少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層 を含有し、そのハロゲン化銀が少なくとも1種の式

(I)、(II) および(III):

[式中、oは0、1または2を示しそしてRはアルキル、アリールまたはアラルキルを示す] の化合物を含有するカラー写真ハロゲン化銀材料は、走査露光下でそし

 $[IrCl_nF_{6-n}]^{2-}M^{2+}$ (I)

[式中、nは0または $1\sim6$ の整数を示しそして M^{2+} は 2の正電荷の合計数を有する1または2個のカチオンを示す]、

 $[F e (CN)_6]^{m-}M^{m+}$ (II)

[式中、mは2または3を示しそして M^{m+} はmの正電荷の合計数を有する $1\sim3$ 個のカチオンを示す]、

【化1】

てアナログ露光で、露光時間に依存しない鮮明なコント ラストおよび安定な潜像により特徴づけられる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像されてネガを形成することができ、そして支持体、少なくとも1種のイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1種のマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層、および少なくとも1種のシアンカプラーを含有する少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含んでなり、そのハロゲン化銀の少なくとも95モル%がAgClよりなるカラー写真ハロゲン化銀材料であって、材料が少なくとも1種の式(I)、(II) および(III):

$$[IrCl_nF_{6-n}]^{2-}M^{2+}$$
 (I)

[式中、nは0または $1\sim6$ の整数を示しそして M^{2+} は 2の正電荷の合計数を有する1または2個のカチオンを示す]、

$$[F e (CN)_6]^{m-}M^{m+}$$
 (II)

[式中、mは2または3を示しそして M^{m+} はmの正電荷の合計数を有する1~3個のカチオンを示す]、

【化1】

[式中、oは0、1または2を示しそしてRはアルキル、アリールまたはアラルキルを示す]の化合物を含有する少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を含有することを特徴とするカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項2】 化合物 (I) の量が1モルのAgCl当 30 たり10nモル~5μモルの範囲であり、化合物 (II) の量が1モルのAgCl当たり10nモル~10μモル の範囲であり、そして化合物 (III) の量が1モルのAgCl当たり0.1ミリモル~5ミリモルの範囲であることを特徴とする、請求項1に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項3】 ハロゲン化銀が元素の周期表のIVA族の少なくとも1種の金属、VIIIB族の別の金属、もしくはIB族の金属、またはGa、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Re、Au、PrもしくはCeでさらにドープされていることを特徴とする、請求項1および2に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項4】 ハロゲン化銀乳剤が青感性でありそして 少なくとも1種の式IX

【化2】

$$R^{31}$$
 R^{32}
 R^{33}
 R^{34}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}

[式中、 X^1 および X^2 は互いに独立して、SまたはS e を示し、 $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに独立して、水素原子もしくはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、アリールまたはヘタリール基を示すか、或いは R^{31} および R^{32} または R^{32} まよび R^{33} 、 R^{34} および R^{35} または R^{35} および R^{36} は縮合ベンゼン、ナフタレンまたは複素環式環の残員を示し、 R^{37} および R^{39} は互いに独立して、アルキル、スルホアルキル、カルボキシアルキル、 $-(CH_2)_1SO_2$ $R^{39}SO_2$ -アルキル、 $-(CH_2)_1SO_2$ $R^{39}SO_2$ -アルキル、 $-(CH_2)_1CO_3$ $R^{39}SO_2$ -アルキルまたは-(CH_2) $R^{39}SO_2$ -アルキルまたは-($R^{39}SO_2$ -アルキルまを示し、 $R^{39}SO_2$ -アルキルまたは-($R^{39}SO_2$ -アルキルまを示し、 $R^{39}SO_2$ -アルキルを示し、 $R^{39}SO_2$ -アルキルまを示し、 $R^{39}SO_2$ -アルキルを示す。 $R^{39}SO_2$ -アルキルまを示し、 $R^{39}SO_2$ -アルキルまを示し、 $R^{39}SO_2$ -アルキルカーでは、 $R^{39}SO_2$ -アルキルカーでは、 $R^{39}SO_2$ -アルキルカーで、 $R^{39}SO_2$ -アルカーで、 $R^{39}SO_2$ -アルカーで、 $R^{39}SO_2$ -アル

【請求項5】 少なくとも1つの青感性層が少なくとも 1種の式IV

【化3】

$$\mathbb{R}^{1} \longrightarrow \mathbb{R}^{2} \longrightarrow \mathbb{R}^{4}$$

$$\mathbb{R}^{5} \longrightarrow \mathbb{R}^{2} \longrightarrow \mathbb{R}^{2}$$

$$(IV)$$

[式中、 R^1 はアルキル、アルコキシ、アリールまたは ヘタリールを示し、 R^2 はアルコキシ、アリールオキシ またはハロゲンを示し、 R^3 は $-CO_2R^6$ 、 $-CONR^6$ R^7 、 $-NHCO_2R^6$ 、 $-NHSO_2-R^6$ 、 $-SO_2NR^6$ $6R^7$ 、 $-SO_2NHCOR^6$ または $-NHCOR^6$ を示し、 R^4 は水素または置換基を示し、 R^5 は水素またはカップリング中に分離されうる基を示し、 R^6 および R^7 は、互いに独立して、水素、アルキルまたはアリールを示しそして R^2 、 R^3 および R^4 基の1つはバラスト基である]のイエローカプラーを含有することを特徴とする、請求項 $1\sim 4$ のいずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項6】 ハロゲン化銀乳剤が赤感性でありそして 少なくとも1種の式XまたはXI

【化4】

(3)
$$R^{41} \longrightarrow R^{49} \longrightarrow R^{50} \longrightarrow R^{46} \longrightarrow R^{46}$$

$$R^{41}$$
 R^{42}
 R^{43}
 R^{43}
 R^{45}
 R^{45}

「式中、R⁴¹~R⁴⁶は互いに独立して、R³¹~R³⁶と同 じ意味を有し、 R^{47} および R^{48} は互いに独立して、 R^{37} およびR38と同じ意味を有し、R49およびR50は互いに 独立して、水素原子またはアルキルもしくはアリール基 を示し、R⁵¹は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル 基を示し、そしてMは電荷均等化に必要であり得る対イ*

*オンを示す]の化合物を含有することを特徴とする、請 求項1~5のいずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン 化銀材料。

【請求項7】 少なくとも1つの緑感性層が少なくとも 1種の式VまたはVI

【化5】

[式中、 R^8 および R^9 は互いに独立して、水素、アルキ ロゲン化銀材料。

ル、アラルキル、アリール、アリールオキシ、アルキル チオ、アリールチオ、アミノ、アニリノ、アシルアミ ノ、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルバモ イルまたはアルキルスルファモイルを示し、ここでこれ らの基はさらに置換されていてもよくそしてここでこれ らの基の少なくとも1つはバラスト基を含有し、そして R¹⁰は水素または発色カップリング中に分離されうる基 を示す]のマゼンタカプラーを含有することを特徴とす る、請求項1~6のいずれか1項に記載のカラー写真ハ

【請求項8】 少なくとも1つの赤感性層が少なくとも 1種の式VIIまたVIII

【化6】

[式中、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は互いに独立し て、水素またはC1-C6アルキル基を示す]、 【化7】

[式中、R¹⁵はアルキル、アルケニル、アリールまたは \land タリールを示し、 R^{16} および R^{17} はH、アルキル、ア ルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、R18はH または発色現像条件下で分離されうる基を示し、R 19 は $-COR^{20}$, $-CO_2R^{20}$, $-CONR^{20}R^{21}$, $-SO_2$ R^{20} , $-SO_2NR^{20}R^{21}$, $-CO-CO_2R^{20}$, -COCONR²⁰R²¹または式

【化8】

の基を示し、R²⁰はアルキル、アルケニル、アリールま たは Λ タリールを示し、 R^{21} はHまたは R^{20} を示し、R50 22は-N=または $-C(R^{25})$ =を示し、 R^{23} 、 R^{24} およ

(4)

 $\text{UR}^{25}\text{dOR}^{21}$, $-\text{SR}^{21}$, $-\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$, $-\text{R}^{21}$ th はC1を示し、そしてpは1または2を示す]のシアン カプラーを含有することを特徴とする、請求項1~7の いずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、現像されてネガを形成 することができ、そして支持体、少なくとも1種のイエ ローカプラーを含有する少なくとも1つの青感性ハロゲ ン化銀乳剤層、少なくとも1種のマゼンタカプラーを含 有する少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層、お よび少なくとも1種のシアンカプラーを含有する少なく とも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含んでなり、そ のハロゲン化銀乳剤の少なくとも95%がAgC1より なり、そして走査露光およびアナログ露光下で、露光時 間に依存しない鮮明なコントラストおよび安定な潜像に より特徴づけられるカラー写真ハロゲン化銀材料に関す る。

【0002】「デジタル印刷物」("digital prints")を製造するためには、写真材料を走査 20 写真露光装置に挿入し、そこで露光装置が像情報材料を 写真材料上に画素毎に、線毎にまたは領域毎に、高強度 の(典型的にはレーザーからの、発光ダイオード(LE Ds) からの、DMD (デジタルマイクロミラー装置) と称する装置からのまたは匹敵する装置からの)指定さ れた光線を用いてそして1画素当たり非常に短い露光時 間(ナノーないしマイクロ秒の桁)で露光する。特に高 濃度では、線消滅の問題が起きる。これは像中で端部の ぼやけた描写により明らかになり、そこでは対象中の濃 度における大きな差(例えば筆記文字)が存在し、そし て写真的には「ブルーム」 ("bloom") 、「カラ ーフリンジ生成」("colour fringe f ormation")、「ブレ」("blurrin g") などと記載される。これがこの写真材料の使用可 能な濃度範囲を限定する。従って、LEDまたはレーザ ーを含んでなる走査写真露光装置中で高い像品質の「デ ジタル印刷物」の製造用写真材料は高い色濃度において わずかな程度しか線消滅(黒化)を示してはならない。

[0003]

【従来の技術】高強度の(典型的にはガスもしくはダイ オードレーザーからの、LEDからのまたは匹敵する装 置からの) 指定された光線および1 画素当たりの非常に 短い露光時間(典型的にはナノーないしマイクロ秒の 桁) で画素毎の露光中にカラーフリンジの生成なしによ り高い色濃度を得るためには、使用するカラーネガ紙の 感光層の階調が使用する露光時間の範囲にわたりできる だけ鮮鋭であるべきであることがEP 774 689か ら知られている。

【0004】ハロゲン化銀に対して元素の周期表のII族 およびVIII族の遷移金属の金属イオンをドープすること により数秒または数ミリ秒の露光範囲内の階調を鮮鋭化 しうることがEP 350 046およびUS 5 500 329から知られている。

【0005】さらに、塩化銀または塩化-臭化銀乳剤に 対するイリジウムおよび鉄の化合物のドーピングが連続 的化学工程中の写真品質の変動を減じうることもEP 350 046から知られている。

【0006】さらに、塩化銀または塩化臭化銀乳剤に対 する他の化合物または他の手段と組み合わせたイリジウ ムおよび鉄の化合物のドーピングが乳剤の相反則不軌を 減じうることはJP 3 188 437、EP 476 602, JP 4 204 941, JP 4 305 64 4、EP 816 918およびEP 952 484から 知られている。

【0007】しかしながら、これらの手段を使用する場 合には最も重要な写真品質の1つ、すなわち潜像安定性 が満足のいくものでないことが見いだされた。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、デジ タル露光およびアナログ露光に適しそして露光時間に無 関係な鮮鋭な階調および安定な潜像品質により特徴づけ られる材料を提供することであった。

[0009]

【課題を解決するための手段】この目的は、驚くべきこ とに、冒頭に記載したカラー写真材料が、少なくとも1 つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を含有し、それが少なく とも1種の式(I)、(II) および(III):

$$[IrCl_nF_{6-n}]^{2-}M^{2+}$$
 (I)

[式中、nは0または $1\sim6$ の整数を示しそして M^{2+} は 2の正電荷の合計数を有する1または2個のカチオンを 示す]、

$$[F e (CN)_6]^{m-}M^{m+} \qquad (II)$$

[式中、mは2または3を示しそしてMm+はmの正電荷 の合計数を有する1~3個のカチオンを示す]、

[0010]

【化9】

【0011】 [式中、oは0、1または2を示しそして Rはアルキル、アリールまたはアラルキルを示す]の化 合物を含有する場合に達成される。

【0012】本発明に従い使用される乳剤は好ましくは 簡単なダブルジェット法により、予備沈澱および沈澱を 含むダブルジェット法により、または組み合わせダブル ジェットー再溶解法のいずれかにより製造される。

【0013】ハロゲン化銀乳剤は好ましくは少なくとも

2つの異なる区域を含んでなるハロゲン化銀粒子を含有し、そこではAgNO3溶液およびハロゲン化物溶液、本質的には塩化物溶液を使用するダブルジェット法により核が製造され、そして非常に微細な粒子状のハロゲン化銀乳剤(いわゆるマイクレート(micrate)乳剤)を予備沈澱物上で再溶解させることにより沈澱が製造される。

【0014】ダブルジェット法では、式(I)および(II)の化合物は好ましくはハロゲン化物溶液を介して導入される。

【0015】ダブルジェットー再溶解法では、式(I) の化合物はマイクレート乳剤を介して導入され、そして式(II) の化合物は二重噴射沈澱中にハロゲン化物溶液を介して導入され、或いは両方の化合物がマイクレート乳剤を介して導入される。

【0016】式(III)の化合物は好ましくは化学熟成前にまたは最中に加えられる。

【0017】ハロゲン化銀乳剤の1モルのAg当たり下記の量が好ましく使用される:

10nモル~5μモルの式(I)の化合物

10 n モル~10 μ モルの式 (II) の化合物

0.1 n モル~ 5 μ ルの式 (III) の化合物。

【0018】1つの好ましい態様では、式(IV)、(V)、(VI)および(VII)のイエローカプラー、マゼンタカプラーおよびシアンカプラーが使用される。 イエローカプラー

[0019]

【化10】

$$\mathbb{R}^{1} \xrightarrow{\mathbb{R}^{3}} \mathbb{H} \times \mathbb{R}^{2}$$
 (IV)

【0020】 [式中、 R^1 はアルキル、アルコキシ、アリールまたはヘタリールを示し、 R^2 はアルコキシ、アリールオキシまたはハロゲンを示し、 R^3 は-CO2 R^6 、 $-CONR^6R^7$ 、 $-NHCO_2R^6$ 、 $-NHSO_2$ - R^6 、 $-SO_2NR^6R^7$ 、 $-SO_2NHCOR^6$ またはーNHCO R^6 を示し、 R^4 は水素または置換基を示し、 R^6 は水素またはカップリング中に分離されうる基を示し、 R^6 および R^7 は、互いに独立して、水素、アルキルまたはアリールを示しそして R^2 、 R^3 および R^4 基の1つはバラスト基である]。

マゼンタカプラー

[0021]

【化11】

(5)

【0022】 [式中、 R^8 および R^9 は、互いに独立して、水素、アルキル、アラルキル、アリール、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アミノ、アニリノ、アシルアミノ、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルバモイルまたはアルキルスルファモイルを示し、ここでこれらの基はさらに置換されていてもよくそしてここでこれらの基の少なくとも1つはバラスト基を含有し、そして R^{10} は水素または発色カップリング中に分離されうる基を示す]。

【0023】 R^8 は好ましくは tert ープチルであり、 R^{10} は好ましくは塩素である。

シアンカプラー

[0024]

【化12】

【0025】 [式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに独立して、水素または C_1-C_6 アルキルを示す]。

【0026】 R^{11} は好ましくは CH_3 または C_2H_5 である。

【0027】 R^{12} は好ましくは C_2-C_6 アルキルである。

【0028】 R^{13} および R^{14} は好ましくは $t-C_4H_9$ または $t-C_5H_{11}$ である。

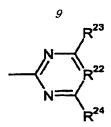
[0029]

【化13】

【0030】 [式中、 R^{15} はアルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、 R^{16} および R^{17} はH、アルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、 R^{18} はHまたは発色現像条件下で分離されうる基を示し、 R^{19} は $-COR^{20}$ 、 $-CO_2R^{20}$ 、 $-CONR^{20}$ R^{21} 、 $-SO_2R^{20}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-CO-CO^2R^{20}$ 、 $-COCONR^{20}R^{21}$ または式

[0031]

【化14】



【0032】の基を示し、 R^{20} はアルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、 R^{21} はHまたは R^{20} を示し、 R^{22} は-N=または $-C(R^{25})=$ を示し、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は OR^{21} 、 $-SR^{21}$ 、 $-NR^{20}R^{21}$ 、 $-R^{21}$ またはC1を示し、そしてPは1または2を示す]。

【0033】式 (VIII) の中では、下記の群のカプラー が好ましい:

- (1) p が 1 を示しそして R^{15} \sim R^{25} が上記の意味を有するカプラー。
- (2) pが2を示し、 R^{19} が $-CO-R^{26}$ を示しそして R^{26} がアルケニルまたはヘタリールを示し、そして R^{15} $\sim R^{18}$ が上記の意味を有するカプラー。
- (3) pが2を示し、 R^{19} が $-SO_2R^{27}$ 、 $-SO_2N$ $(R^{27})_2$ 、 $-CO_2R^{27}$ 、 $-COCO_2-R^{27}$ または-C OCO $-N(R^{27})_2$ を示し、そして R^{27} がアルキル、アリール、アルケニルまたはヘタリールを示し、そして R^{18} が上記の意味を有するカプラー。
- (4) pが2を示し、そしてR¹⁹が式

[0034]

【化15】

【0035】の基を示し、そして $R^{15} \sim R^{18}$ および R^{22} $\sim R^{24}$ が上記の意味を有するカプラー。

(5) pが2を示しそしてR¹⁹が式

[0036]

【化16】

10

【0037】の基を示し、ここで R^{28} がH、C1、CN、Br、F、 $-COR^{29}$ 、 $-CONHR^{29}$ または CO^{28} を示し、そして R^{29} がアルキルまたはアリールを示すカプラー。

【0038】式(VIII)および化合物(1)~(5)において、置換基は下記の好ましい意味を有する: R^{15} はアルキルまたはアリールを示し、 R^{16} および R^{17} はH、アルキルまたはアリールを示し、 R^{18} はH、C1、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオまたはアリールチオを示し、 R^{22} は-N=を示し、 R^{23} および R^{24} は $-OR^{21}$ 、 $-NR^{20}R^{21}$ 、-C1を示す。

【0039】下記の意味が極めて特に好ましい: R^{17} は Hを示し、そして R^{20} はアルキルおよび/またはアリールを示す。

【0040】アルキルおよびアルケニル基は直鎖状、分 枝鎖状または環式であることができそしてそれら自体置 換されていてよい。

【0041】アリールおよびヘタリール基はそれら自体 置換されていてよく、ここでアリールは特にフェニルを ²⁰ 示す。

【0042】アルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリール基のための可能な置換基は、アルキル、アルケニル、アリール、ヘタリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルケニルオキシ、ヒドロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ハロゲン、シアノ、アシル、アシルオキシおよびアシルアミノを包含し、ここでアシル基は脂肪族、オレフィン系または芳香族カルボン酸、炭酸、カルバミン酸、スルホン酸、スルホンアミド酸、スルフィン酸、燐酸、ホスホン酸もしくは亜燐酸に由来することができる。

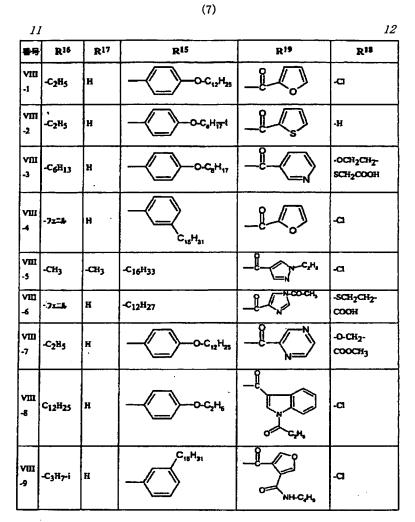
【0043】式VIIのシアンカプラーの例は下記のものを包含する:VII-1、ここで R^{11} = C_2H_5 、 R^{12} =n- C_4H_9 、 R^{13} = R^{14} =t- C_4H_9 、VII-2、ここで R^{11} = R^{12} = C_2H_5 、 R^{13} = R^{14} =t- C_5H_{11} 、VII-3、ここで R^{11} = C_2H_5 、 R^{12} =n- C_3H_7 、 R^{13} = R^{14} =t- C_5H_{11} 、VII-4、ここで R^{11} = C_1H_2 0、 R^{12} = C_2H_5 、 R^{13} = R^{14} =t- C_5H_{11} 。

【0044】 p=2 である式 (VIII) のシアンカプラー 類の例は下記のものを包含する:

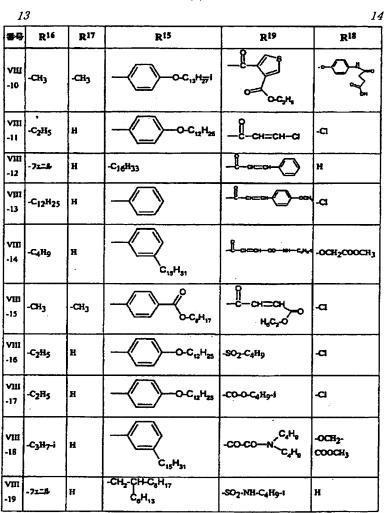
[0045]

【表1】





【0046】 【表2】



【0047】 【表3】

(9)

1	5				16
書号	R16	R ¹⁷	R15	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII -20	-Ç6 ^H 13	н	С₃н,,	-50 ₄	н
VIII -21	-CH ₃	-CH ₃	OC, PHZ	-co-co-oc ₂ H ₅	æ
VIII -22	-C4H9	H	C ₁₅ H ₃ ,	-SO ₂ -CH ₃	q
VIU -23	-7z -4	-7 <u>1</u> =4	-C ₁₂ H ₂₅	-SO ₂ -C ₄ H ₉	-SCH ₂ CH ₂ - COOH
VIII -24	-C ₁₂ H ₂₅	н	————о-с ₂ н _в	-co-o-c ₂ н ₅	-CI
VIII -25	-C ₂ H ₅	н			а
VIII -26	-CH ₃	H	O-C 16H 33	S CO.C.H.	CI
VIII -27	-C ₂ H ₅	н	-C-C ₁₂ H ₃₅	у сосн,	СІ

[0048] p=2 cb f

[0049]

【化17】

$$R^{19} = N = R^{23}$$

【0050】である式 (VIII) のシアンカプラーの例は

下記のものを包含する:

[0051]

【表4】

書号	R16	R ^{I7}	_R 15	R ²³ ,	R ²⁴	R ²²	R ¹⁸
VIII-28	-С ₂ н ₅	н		-N(C4H9)2	-N(C4H9)2	-N=	ç.
VIII-29	-С ₂ н ₅	14		C ₂ H ₆	C2H2 -NH-CH2-CH-C4H2	-N=	-a
VIII-30	-С ₂ н ₅	н		-OCH ₃	-ОСН3	-N=	-cı
VIII-31	-С ₆ н ₁₃	Н	C _g H ₁₇ .4	-a	-NH-C ₄ H ₉	-C(NHC4H9)=	н
VIII-32	-フェニル	н	-C ₁₂ H ₂₅	-OCH ₃	-N(C4H9)2	-N=	-OCH2COOCH3

[0052]

(10)

17 18

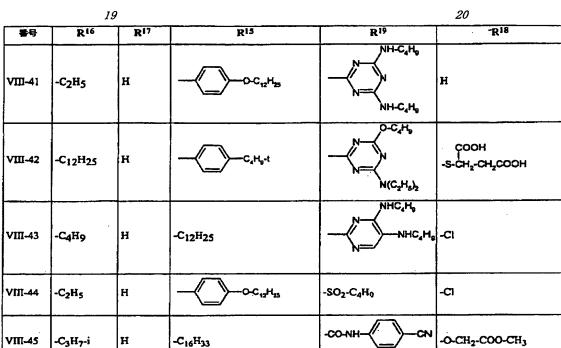
卷号	R ¹⁶	R ¹⁷	R15	R23	R ²⁴	R ²²	R18
VIII-33	-CH ₃	-CH ₃	C ₁₅ H ₃₁	-NH-С4Н9	-NH-C ₄ H ₉	-C(N(C ₂ H ₅) ₂)=	æ
VIII-34	н	н	O-C,3H ₂₇ -i	-осн ₃	-NH-C ₄ H ₉	-N-	-s-СН ₂ СН ₂ -СООН
VIII-35	-C11 ₃	н	C4H64	-ca	-N-(-CH ₂ -CH-C ₄ H ₆) ₂	-N=	-cı

【0053】p=1であるシアンカプラーの例は下記の * 【0054】 ものを包含する: * 【表6】

番号	R ¹⁶	R ¹⁷	Ris	R ¹⁹	RIS
VIII-36	-C ₂ H ₅	H		-co—Cı	-CI
VIII-37	-C ₄ H ₉	Н			-CI
VIII-38	-C ₆ H ₁₃	н		ē	-осн ₂ сн ₂ -s- сн ₂ соон
VIII-39	-Сн3	-СН3	C,5H31	co-Co-Co-Co-Co-Co-Co-Co-Co-Co-Co-Co-Co-Co	н
VIII-40	-フェニル	Н	-CH ₂ -CH-C ₄ H ₁₃ C ₄ H ₆	-со	-CI

[0055]

【表7】



[0056]

* *【表8】

			* * 1	,双〇]	
書号	R16	R17	R15	R19	Ris
VIII-46	-Сн₂Сн₂Сн	2CH2-	C,5H31	-CO-NH-	-CI
VIII-47	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₈ H ₁₇ -1	-CO-O-C ₄ H ₉ -i	н
VIII-48	-7x=#	н	-С ₁₂ Н ₂₅	-CO-CO-N(C4H9)2	+ooc-ch*-ch*
VIII-49	-C ₁₂ H ₂₅	Н	-C, O-C,H,	-CO-CH=CH-CO- N(C ₂ H ₅) ₂	-CI
VIII-50	-C₂H₅	н	C ₁₅ H ₃₁	رگ می	ģ
VIII-51	-С ₆ Н ₁₃	Н		NHC,H,	н

[0057]

21 R18 R16 RIS R17 -NH-SO₂-C_BH₁, -C1 · VIII-52 -C₄H₉ VIII-53 н -CI -CH₃ VIII-54 -フェニル н VIII-55 -C₂H₅ VIII-56 -C₂H₅ Н VIII-57 -C₃H₇ H CI

[0058]

* *【表10】

番号	R16	R17	R15	R19	R18
VIII-58	-C ₂ H ₅	Н			н
VIII-59	-Н	Н		-j-(\$)	CI
VIII-60	-C ₂ H ₅	Н	———о-с _в н ₁₇	-g-(N)	CI

【0059】式 (VIII) のシアンカプラーはUS 5 6

ものを包含する:

86 235に示された工程により製造される。

[0061]

【0060】式(V)のマゼンタカプラーの例は下記の 40 【表11】

(12)

(13)

24

[0062]

【表12】

(14)

	(14)
25	26
カプラー	R ⁹
V -10	-(CH ²) ² O
V-11	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ ————————————————————————————————————
V -12	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃
V -13	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₁₂ H ₂₅
V -14	-(CH ₂) ₃ NHSO ₂ C ₁₂ H ₂₅
V –15	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ ————————————————————————————————————
V –16	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ COOH
V –17	-CH ₂ CH ₂ NSO ₂ -CC ₄ H ₁₇ (CH ₂) ₂ OC ₄ H ₅
V-18	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ OCOCHO———SO ₂
V-19	-CH ₂ CH ₂ NHCOCHO—————————————————————————————————
	ı

[0063]

【表13】

177- R⁹

V-20 -CH₂CH₂-NHCO-(CH₂)₃O-OC₁₂H₂₅

V-21 -CH₂CH₂NHCOOC₁₂H₂₅

BLUSIC IC₁₂H₂ S(CH₂)₂COOH

V-22 C₁₂H₂;

V-23 C₁₆H₂₃SO₂NH-O(CH₂)₃

V-24 C₁₆H₃₃SO₂NH-O(CH₂)₃

V-24 C₁₆H₃₃SO₂NH-O(CH₂)₃

V-25

【0064】式 (VI) のマゼンタカプラーの例は下記の

[0065]

ものを包含する:

【表14】

(16)

29

30

[0066]

【表15】



カプラー	R ⁹
VI -8	-CH2CH2NHCOCHO
Λ1 ⁻ -8	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₁₃ H ₂₇
VI -10	-CH ₂ CH ₂ NHCOCHO
VI11	-(CH ₂) ₃ SO ₂ C ₁₂ H ₂₅
VI –12	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ ————————————————————————————————————
VI –13	—çн—сң.so,c,,,н,,,, сң,
VI -14	-CH2CH2NHCOCHO—————————————————————————————————
VI -15	-CH ₂ CH ₂ NHCOCHO———————SO ₂
VI16	NHCOCHO— C _e H ₁₃
VI –17	NHCOCHO———OC _E H ₁₃

[0067]

【化18】

(18)

33 並びに

81-1V

VI -19

VI -20

VI -21

34

【0069】式 (IV) のイエローカプラーの例は下記の ものを包含する:

[0068]

[0070]

【化20】

(19)

35

IV-1

IV-2

[0071]

IV-3

IV-4

IV-5

IV-6

[0072]

(20)

IV-10

$$H_3C$$
 C_{H_3}
 C_{H_3}

[0073]

【化23】

IV-11

(21)

[0074]

【化24】

(22)

IV-15

46 **%** 1

IV-16

OCH₃
NHCOCHO
LC₃H₁₁

OCH₃
NHCOCHO
LC₂H₆

LC₃H₁₁

IV-17

H₃C CH₃ NH NH-SO₂-C₄H₆

【0075】 【化25】

(23)

NH-SO₂-C₁₆H₂₂ IV-21 , IV-18 IV-22 NH-80₂-C₁₆H₈₃ IV-19 IV-23 IV-24 IV-20 [0077] 【0076】 【化26】 【化27】

(24)

45

IV-25

$$\begin{array}{c|c} H_3C_2 & & \downarrow & \downarrow \\ & & & \downarrow \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

[0078]

【化28】

(25)

IV-32

[0079]

【化29】

(26)

IV-36
$$H_{s}C \xrightarrow{C} H_{s} \xrightarrow{N} NH \xrightarrow{t-C_{g}H_{11}} t-C_{g}H_{11}$$

$$O \xrightarrow{N} O \xrightarrow{N+CO-CH_{2}-O} -CH_{2}-O \xrightarrow{t-C_{g}H_{11}} t-C_{g}H_{1}$$

$$H_{s}C_{2}-O \xrightarrow{N} O$$

[0080] [化30]



(27)

IV-37

$$\begin{array}{c|c}
 & O & O & C_{g}H_{17} \\
 & O & N & O & C_{g}H_{17} \\
 & O & N & O & C_{g}H_{17} \\
 & H_{g}C_{2} - O & O & C_{g}H_{17} \\
\end{array}$$

53

IV-41

O O O O C₄H₉-1

NH O NH-SO₂-C₁₆H₃,

7-41 $H_3C \xrightarrow{CH_3} \xrightarrow{NH} \xrightarrow{NH} \xrightarrow{NH-SO_2-C_{18}H_{31}}$ H_8C_2-O

(28)

IV-42

H₃C

CH₃

NH-SO₂-C₁₀H₃₁

IV-43

H₃C

H₃C

CH₃

NH-SO₃-C₄₈H₃

OH₃C

NH-SO₃-C₄₈H₃

IV-44

H₃C

H₃C

CH₃

NH-SO₂-C₁₆H₃₃

NH-SO₂-C₁₆H₃₃

【化32】

[0082]

(29)

$$\begin{array}{c|c}
 & O & O & O & CH_3 & O & C_4H_9 \\
 & H_3C & & & & & & & & & \\
 & H_3C & & & & & & & \\
 & CH_3 & & & & & & & \\
 & O & & & & & & & \\
 & O & & & & & & & \\
 & O & & & & & & & \\
 & O & & & & & & \\
 & O & & & & & & \\
 & O & & & & & & \\
 & O & & & & & & \\
 & O & & & & & & \\
 & O & & & & & & \\
 & O & & & & & & \\
 & O & & & \\
 & O & & & & \\
 & O & & \\
 & O & & \\
 & O & & & \\
 & O &$$

[0083]

【化33】

(30)

$$(CH_3)_3C \xrightarrow{N} O \xrightarrow{C_2H_6} NHCO-CHO \xrightarrow{C_2H_6} t\cdot C_5H_{11}$$

$$C_2H_6O \xrightarrow{N} O \xrightarrow{N} t\cdot C_5H_{11}$$

IV-54
$$(CH_3)_3C$$

$$NHCOCHO$$

$$CE_8H_{11}$$

$$CE_8H_{11}$$

$$CE_8H_{11}$$

 【0085】式IXの化合物が青色増感剤として特に使用
 【0086】

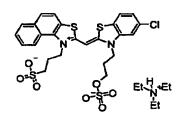
 される。
 【化35】

$$R^{32}$$
 R^{32}
 R^{33}
 R^{34}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}
 R^{35}

【0087】 [式中、 X^1 および X^2 は互いに独立して、 SまたはSeを示し、 R^{31} ~ R^{36} は互いに独立して、 水 素原子もしくはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、アリールまたはヘタリール基を示すか、或いは R^{31} および R^{32} または R^{32} および R^{33} 、 R^{34} および R^{35} または R^{35} および R^{36} は縮合ベンゼン、ナフタレンまたは複素環式環の残員を示し、 R^{37} および R^{39} は互いに独立して、アルキル、スルホアルキル、カルボキシアルキル、ー (CH_2) $_1$ SO $_2$ R $_3$ 9CO-アルキル、- (CH_2) $_1$ COR $_3$ 9SO $_2$ -アルキルまたは-(CH_2) $_1$ -COR $_3$ 9SO $_2$ -アルキルまたは-(CH_2) $_1$ -COR $_3$ 9CO-アルキル基を示し、 R^{39} は $_1$ -N-または-NH-を示し、 R^{39} は $_1$ -N-または-NH-を示し、 R^{39} は $_1$ -N-または-NH-を示し、 R^{39} 1は $_1$ -COR $_1$

*整数を示し、そしてMは電荷均等化に必要であり得る対イオンを示す]。
【0088】R³¹~R³⁶は、互いに独立して、好ましくはH、アルキル、F、Cl、Br、CF₃、OCH₃、フェニルを示すか、或いはR³¹およびR³²またはR³²およびR³³、R³⁴およびR³⁵またはR³⁵およびR³⁶は縮合ベンゼンまたはナフタレン環の残員を示す。
【0089】適する青色増感剤の例は下記の化合物を包含し、ここで「Et」はエチルを表す:
【0090】
【化36】

IX-1



[0091]

【化37】

IV-2



[0092]

【化38】



(33)

63 IX-11

IX-12

IX-14

64

IX-13

IX-15

IX-17

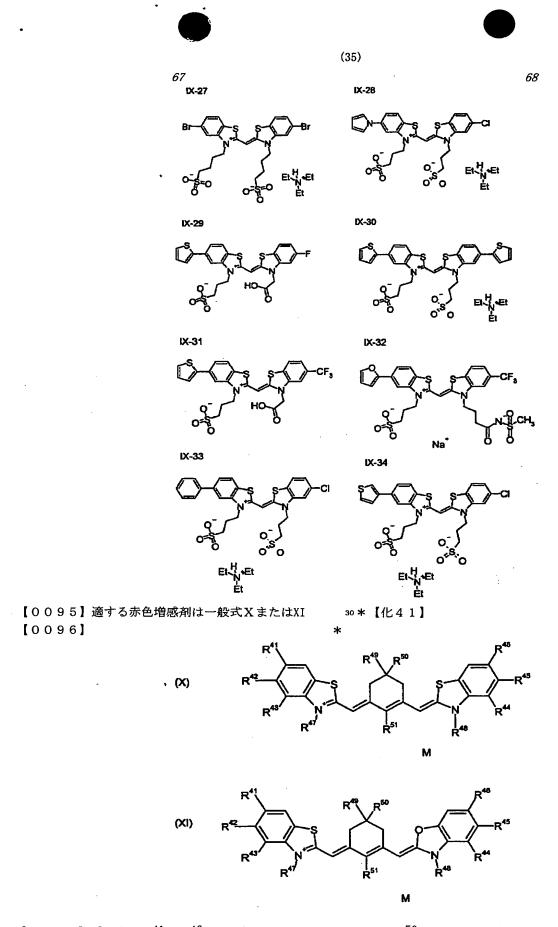
[0093]

【化39】



[0094]

【化40】



【0097】 [式中、R⁴¹~R⁴⁶は、互いに独立して、 $R^{31}\sim R^{36}$ と同じ意味を有し、 R^{47} および R^{48} は、互い に独立して、 R^{37} および R^{38} と同じ意味を有し、 R^{49} お 50 原子またはアルキル基を示し、そしてMは電荷均等化に

よび R^{50} は、互いに独立して、水素原子またはアルキル もしくはアリール基を示し、 R^{51} は水素原子、ハロゲン

(36)

69

必要であり得る対イオンを示す〕に相当する。

【0098】適する赤色増感剤の例は以下に挙げられ、

ここで「Et」はエチルを表す:

*

* [0099] 【化42】

X-2

X-3

X-4

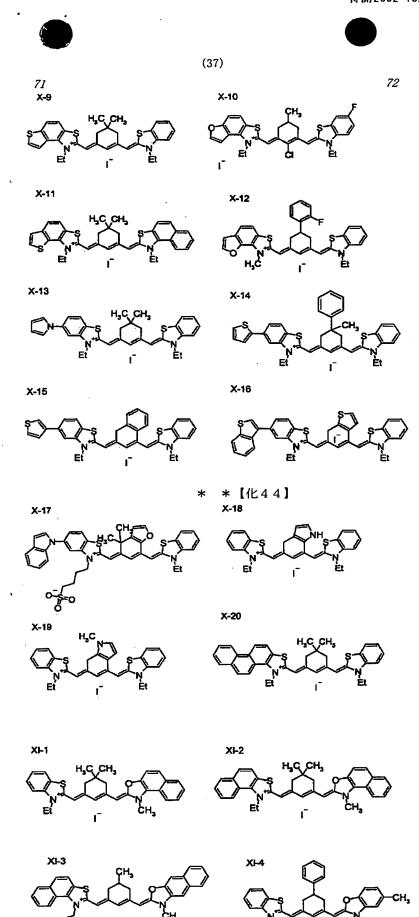
X-5

X-7

X-8 CCH,

[0100]

【化43】



【化45】

[0101]



(38)

H₃C CH₃ Ph

XI-10

H₃C₂CH₃

O₃NH

I

HO

O₄C

O₅CH₃

O₆C

O₇C

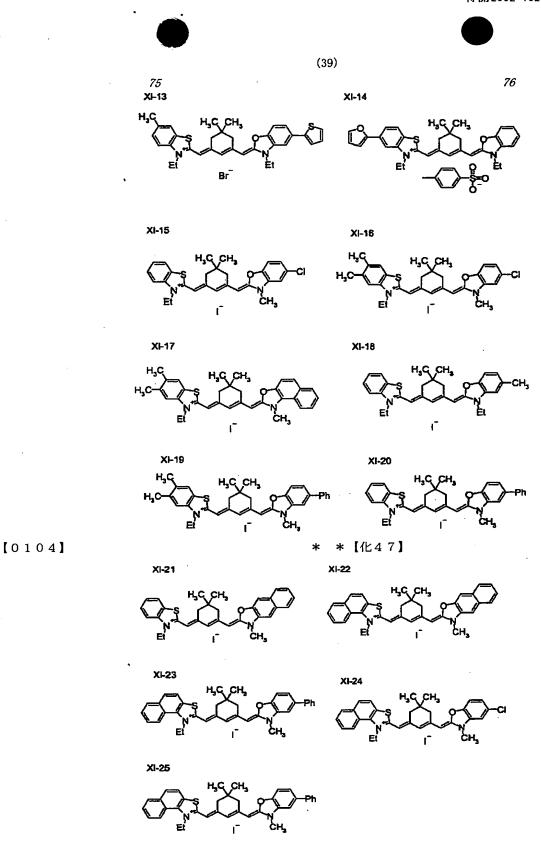
O₇

XI-11

XI-12

[0103]

【化46】



【0105】本発明の他の好ましい態様は従属請求項に 示される。

【0106】写真材料は好ましくはカラー印刷材料であ る。

【0107】写真カラー印刷材料は、上部に少なくとも 1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層が沈着されている支持 体よりなる。薄いフィルムおよび箔が、ポリエチレンま 50 それらの支持体上に下記の順序で、少なくとも1つの青

たはポリエチレンテレフタレートでコーテイングされた 紙と同様に、支持体として特に適する。支持体材料およ びその前後に沈着している補助層の論評は ResearchDis closure 37254, Part 1 (1995), page 285 に示されて いる。

【0108】カラー写真カラー印刷材料は一般的には、

感性のイエローーカップリングハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1つの緑感性のマゼンターカップリングハロゲン化銀乳剤層、および少なくとも1つの赤感性のシアンーカップリングハロゲン化銀乳剤層を含有する。これらの層を互いに交換することができる。

【0109】写真乳剤層の必須成分は結合剤、ハロゲン 化銀粒子およびカラーカプラーである。

【0110】適する結合剤に関する情報は Research Di sclosure 37254, Part 2 (1995), page 286 に示されて いる。

【0111】適するハロゲン化銀乳剤、それらの製造、 熟成、安定化および適する分光増感剤を包含する分光増 感に関する情報は Research Disclosure 37254, Part 3 (1995), page 286 および Research Disclosure 3703 8, Part XV (1995), page 89に示されている。

【0112】沈澱を増感染料の存在下で行うこともできる。 錯体生成剤および/または染料はいずれかの所望する時点で、例えばpHを変えることによりまたは酸化処理により、無効にすることができる。

【0113】カラーカプラーに関する情報は Research Disclosure 37254, Part 4 (1995), page 288 および Re search Disclosure 37038, Part II (1995), page 80 に見られるはずである。カプラーからおよびカラー現像 液酸化生成物から生成する染料の吸収極大は好ましくは下記の範囲内に入る:イエローカプラー430~460 nm、マゼンタカプラー540~560 nm、シアンカプラー630~700 nm。

【0114】大部分疎水性であるカラーカプラー、および層の他の疎水性成分を一般的には高沸点有機溶媒の中に溶解または分散させる。これらの溶液または分散液を次に結合剤水溶液(一般的にはゼラチン溶液)の中で乳化させ、そして層を乾燥した後にそれらは層中の微細小滴(直径 $0.05\sim0.8~\mu\,\mathrm{m}$)として存在する。

【0115】適する高沸点有機溶媒、写真材料層中への 導入方法、および写真層中への化学化合物の他の導入方 法は Research Disclosure 37254, Part 6 (1995), pag e 292 に記載されている。

【0116】異なる分光感度を有する層の間に一般的に配置される非感光性中間層は、1つの感光層から異なる分光感度を有する別の感光層への現像液酸化生成物の望 40ましくない拡散を防止する媒体を含有できる。

【0117】適する化合物(白色カプラー、スカベンジャーまたはDOPスカベンジャー)は Research Disclosure 37254, Part 7 (1995), page 292 および Research Disclosure 37038, Part III (1995), page 84 に記載されている。

【0118】写真材料は紫外線を吸収する化合物、光沢剤、スペーサー、フィルター染料、ホルマリンスカベンジャー、光安定剤、酸化防止剤、D_{Min}染料、染料-、カプラー-および白色-安定性を改良するため並びに色 50

78

かぶりを減ずるための添加剤、可塑剤 (ラテックス 類) 、殺生物剤および他の物質をさらに含有してもよい。

【0119】適する化合物は Research Disclosure 37254, Part 8 (1995), page 292 および Research Disclosure 37038, Part IV, V, VI, VII, X, XI and XIII (1995), page 84 et seq. に示されている。

【0120】カラー写真材料の層は一般的には硬膜化され、すなわち使用される結合剤、好ましくはゼラチン、 が適当な化学的方法により架橋結合される。

【0121】瞬間的または急速硬膜剤が好ましく使用される。瞬間的または急速硬膜剤は、ゼラチンを架橋結合してコーテイング後に直ちにまたはコーテイングから2、3日以内に感光計におけるさらなる変化や架橋結合反応による層複合体の膨潤がない程度まで硬膜化が進行する化合物であると理解すべきである。膨潤は、材料の水性処理中の湿潤フィルム濃度と乾燥フィルム濃度との間の差であると理解すべきである。

【0122】適する急速および瞬間的硬膜剤物質は Research Disclosure 37254, Part 9 (1995), page 294 および Research Disclosure 37038, Part XII (1995), page86 に記載されている。

【0123】像毎の露光後に、カラー写真材料はそれらの特性に対応する異なる方法により処理される。使用される工程およびそのために必要な化学物質に関する詳細は、材料の例と一緒に、Research Disclosure 37254, Part 10 (1995), page 294および Research Disclosure 37038, Part XVI to XXIII (1995), page 95 et seq. に発表されている。本発明に従うカラー写真材料は10~30秒間の現像時間の急速処理に特に適する。

【0124】ハロゲンランプまたはレーザー照明装置が 露光用の光源として特に適する。

[0125]

【実施例】ハロゲン化銀乳剤の製造

<u>マイクレート乳剤(EmM1)</u> (ドープ剤を含まないマ イクレート乳剤)

下記の溶液を脱塩水を使用して製造した:

[0126]

【表16】

溶液01	5500 g	水
	700 g	セプラチン
	5 g	n-テ・カノール
ł	20 g	NaCl
溶液02	9300 g	水
	1800 g	NaCl
溶液03	9000 g	水
	5000 g	AgNO ₃

【0127】溶液02および03を、同時にそして強く

(41)

79

撹拌しながら、溶液 0 1 に 4 0 ℃において 3 0 分間にわたり一定の添加速度で p A g 7.7 および p H 6.0 において加えた。沈澱中に、沈澱容器中の p A g を N a C l 溶液を加えることにより一定に保ちそして沈澱容器中の p Hを H 2 S O 4 を加えることにより一定に保った。 0.10 μ m の平均粒子直径を有する A g C l 乳剤が得られた。ゼラチン対 A g N O 3 に変換される)の重量比は 0.1 4 であった。乳剤を 5 0 ℃において限外濾過しそしてゼラチン対 A g N O 3 の重量比が 0.3 であり且つ乳剤が 1 k g 当たり 2 0 0 g の A g C l を含有するような量のゼラチンおよび水を用いて再分散させた。再分散後に、粒子寸法*

* $t0.13\mu$ mであった。

 $\underline{v1}$ $\underline{$

 7150μ gの K_2 IrCl $_6$ および21.33mgの K_4 Fe(CN) $_6$ が溶液02にさらに加えられたこと以外は、工程はEmM1の通りであった。乳剤は従って1モルのAg当たり500nモルの K_2 IrCl $_6$ および2500 nモルの K_4 Fe(CN) $_6$ を含有していた。

青感性乳剤EmBに関する予備沈澱

下記の溶液を脱塩水を使用して製造した:

[0128]

【表17】

C / C 0	一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	1201	
	溶液11	5500 g	*
		680 g	もうチン
1		5 g	n-デカノール
		20 g	NaCl
		325 g	EmMl
	溶液12	9300 g	水
		1800 g	NaC1
	溶液13	9000 g	水
1	·	5000 g	AgNO ₃
			<u> </u>

【0129】溶液12および13を同時にそして強く撹拌しながら、沈澱容器中に置かれた溶液11に50℃において150分間にわたり7.7のpAgにおいて加えた。pAgおよびpHは乳剤(EmM1)の沈澱に関する通りにして調節された。最初の100分間にわたり溶液12および13の流速が線状に10m1/分から90m1/分に増加し、残りの50分間にわたり100m1/分の一定流速が使用されるように、添加を調節した。0.70 μ mの平均粒子直径を有するAgC1乳剤が得られた。ゼラチン対AgNO3(乳剤中のAgC1の量は以下ではAgNO3に変換される)の重量比は0.14であった。乳剤を限外濾過しそしてゼラチン対AgNO3の重量比が0.56であり且つ乳剤が1kg当たり200gのAgC1を含有するような量のゼラチンおよび水を用いて再分散させた。

青感性乳剤

EmB1

4.50kgの予備沈澱(900gのAgNO3に相当する)を40℃において沈澱容器中で溶融させた。0.5kgのマイクレート乳剤EmM2(100gのAgNO3に相当する)を40℃においてスタラーが装備された第二の流入容器中で溶融させた。10mgのビスチオエーテル1を、強く撹拌しながら、予備沈澱EmVに加えた。5分間後に、マイクレート乳剤EmM2を一定速度で25分間にわたり加えた。10分後に、乳剤をゼラチン対AgNO3の重量比が0.56であるような量のゼラチンを用いて再分散させた。0.725μmの平均粒子

直径を有するAgCl乳剤が得られた。乳剤は1 モルの Ag 当たり50 n モルの K_2 I r Cl 6 および250 n モルの K_4 Fe e $(CN)_6$ を含有していた。

【0130】乳剤を5.3のp Hにおいて最適な量の塩化金 (III) および $Na_2S_2O_3$ を用いて50 Cの温度において2 時間にわたり熟成させた。化学的熟成後に、乳剤を1 モルのAgC1 当たり0.3 ミリモルの化合物(IX-17)を用いて40 Cにおいて分光増感し、0.5n モルの化合物(Stab1)を用いて安定化させそして引き続き0.6 ミリモルのKBr で処理した。

[0131]

【化48】

Stab-1:

【0132】ビスチオエーテル: $H_5C_2SCH_2CH_2S$ $CH_2CH_2NHCONH_2$

<u>EmB2</u>

沈澱、再分散、化学的熟成および分光増感をEmB1の通りにして行った。増感後に、乳剤を化合物 (Stab 1)の代わりに1モルのAgCl当たり0.5ミリモルの化合物 (Stab 2)を用いて安定化させた。

[0133]

【化49】

(42)

*EmG1

下記の溶液を脱塩水を使用して製造した:

82

[0135]

【表18】

【0134】緑感性乳剤EmG1-EmG3

Stab-2:

*

溶液21	1100 g	*
	136 g	セ ゚ラテ ン
	lg	n-
·	4 g	NaC1
	186 g	EmMl
溶液22	1860 g	*
	360 g	NaCl
	565.4 μg	K₂lrCl ₆
	3414 µg	K4Fe(CN)6
溶液23	1800 g	水
	1000 g	AgNO ₃

【0136】溶液22および23を同時にそして強く撹拌しながら、沈澱容器中に置かれた溶液21に、40 において75分間にわたりpAg7.7において加え 30た。pAgおよびpHは乳剤EmM1の沈澱に関する通りにして調節された。最初の50分間にわたり溶液22および23の流速が線状に4m1/分から36m1/分に増加し、残りの25分間にわたり40m1/分の一定流速が使用されるように、添加を調節した。 0.52μ mの平均粒子直径を有するAgC1乳剤が得られた。乳剤は1モルのAgC1当たり200ミリモルのIr4+および 2μ モルの K_4 Fe(CN)6を含有していた。ゼラチン対 $AgNO_3$ の重量比は0.14であった。乳剤を限外濾過し、洗浄しそしてゼラチン対 $AgNO_3$ の重量比が %40

※ 0.56であり且つ乳剤が1kg当たり200gのAg Clを含有するような量のゼラチンおよび水を用いて再 30 分散させた。

【0137】 1.25 k g の乳剤(250 g の A g N O 3 に相当する)を5.3 の p H において塩化金(III)およびN a 2 S 2 O 3 を用いて60 C の温度において 2 時間にわたり最適な熟成工程にかけた。化学的熟成後に、乳剤を1 モルの A g C 1 当たり 0.6 ミリモルの化合物(Sens G)を用いて分光増感し、1.2 ミリモルの化合物(Stab 3)で安定化させそして引き続き 1 ミリモルの K B r で処理した。

[0138]

【化50】

【0139】 【化51】



(43)

83

Stab-3:

【0140】EmG2: Stab-3を1モルのAgC 1 当たり 0.6 ミリモルの Stab-2 により置換した こと以外は、工程はEmG1の通りであった。

EmG3:Stab-3を1モルのAgCl当たり0. 6ミリモルのStab-4により置換したこと以外は、 工程はEmG1の通りであった。

[0141] 【化52】

【0142】赤感性乳剤EmR1およびEmR2 EmR1

溶液 2 2 中の化合物 K₂ I r C l 6を 5 6 5 4 μ g の K₂ IrCl4F2により置換したこと以外は、沈澱、脱塩お よび再分散を緑感性乳剤EmG1の通りにして行った。 乳剤を最適量の塩化金(III)およびNa2S2O3を用い て2時間にわたり75℃の温度において化学的に熟成さ せた。化学的熟成後に、乳剤を40℃において1モルの AgC1当たり 50μ モルの化合物 (X-1) および2 5 μ モルの化合物 (X I - 1 2) を用いて分光増感し、 そして1モルのAgNO3当たり1ミリモルの(Sta b 1) および2.5ミリモルの (Stab 5) を用 いて安定化させた。1モルのAgCl当たり3ミリモル のKBrを次に加えた。

[0143] 【化53】

[0144] <u>EmR2</u>

Stab-1を1モルのAgC1当たり0.6ミリモル のStab-4により置換したこと以外は、EmR1の 通りであった。

層構造

両側がポリエチレンでコーテイングされた紙ベースに下 記の層を記載の順序でコーテイングすることによりカラ 一写真記録材料を製造した。量的なデータは各場合とも 1 m²に関して示されている。AgNO3の対応する量は ハロゲン化銀沈澱に関して示される。

層構造1

84

第1層(基質層)

0.3gのゼラチン

第2層(青感性層):

- 0. 35gのAgNO3を含んでなるEmB1
- 0.635gのゼラチン
- 0.45g 0/x 0/
- 0. 25gの燐酸トリクレシル(TCP)

第3層(中間層):

- 1. 1gのゼラチン
- 10 0.2gのスカベンジャーSC
 - 0. 2gOTCP

第4層(緑感性層)

- 0.14gのAgNO3を含んでなるEmG
- 1.2gのゼラチン
- 0.14gのマゼンタカプラーIII-2
- 0.20gの色安定剤ST-1
- 0.10gの色安定剤ST-2
- 0.19gのトリメチロールプロパンおよびカプロラク トンの重合体
- 0.19gの75重量%のドデカノールおよび25重量 %のテトラデカノールを含んでなる混合物

第5層(紫外線保護層):

- 1.1gのゼラチン
- 0.125gのSC
- 0.0125gの白色カプラー
- 0.418gの紫外線吸収剤UV
- 0.1375gのTCP
- 0.266gの溶媒0-1

第6層(赤感性層):

- 30 0.24gのAgNO3を
 - 0.75gのゼラチン
 - 0.38gのシアンカプラーVI-2
 - 0.42gのTCP

と共に含んでなるEmR1

第7層(紫外線保護層):

- 0.35gのゼラチン
- 0.18gの紫外線吸収剤UV-1
- 0.098gの溶媒〇-1

第8層

40 0.28gの硬膜剤HM

層構造2:第2層中の青感性乳剤が0.35gのAgN O_3/m^2 を含んでなるEmB2であったこと以外は、層 構造1の通りである。

層構造3:第4層中の緑感性乳剤が0.14gのAgN O_3/m^2 を含んでなるEmG2であったこと以外は、層 構造1の通りである。

層構造4:第4層中の緑感性乳剤が0.14gのAgN O_3/m^2 を含んでなるEmG3であったこと以外は、層 構造1の通りである。

50 層構造5:第6層中の赤感性乳剤が0.24gのAgN

(44)

5

86

 O_3/m^2 を含んでなるEmG5であったこと以外は、層 *【0146】 構造1の通りである。 【化54】

【0145】層構造1~5で最初に使用された化合物:*

HM ON-CO-N-CH₂CH₂SO
$$_3$$

Ö-1 C₈H₁₇OCO(CH₂)₈COOC₈H₁₇

【0147】処理:

※にわたりハロゲンランプからの一定量の光線下で露光し

1.アナログ露光: サンプルを目盛付ニュートラルウエッジフィルター(graduated neutral wedgefilter)の後方で0.1/段階の濃度階調で40m秒間および5秒間 ※

2. レーザー露光: 下記のレーザー露光装置を使用し

段階調で40m炒町やよい5炒町 次 た

赤色レーザー:

683nmの波長を有するレーザーダイオード

緑色レーザー:

514nmアルゴンガスレーザー

青色レーザー:

458nmアルゴンガスレーザー

光学解像度:

400dpi

画素露光時間:

131n秒間

生じた色階調:

1チャンネル当たり256

サンプルのある領域を最初に一定の露光時間 (131n 秒間) にわたり、処理 (以下参照) 後の濃度Dが約0. 6 (X-ライト・スタツス・A(X-Rite StatusA)測定) に相当するような光度 I で露光した。光度 I を引き続き 減少または増加させて光量の対数 1 o g I. t が前の段 ★

★階のものより0.1少なくまたは0.1多くした。合計2 9段階が露光されるまで、この工程を続けた。最低段階

は0に等しい光度に相当した。

<u>処理:</u>露光したサンプルを、方法AP49を用いて、下 記の通りにして処理した:

a) <u>カラー現像液-45秒間-35℃</u>

トリエチルアミン

(45)

87	<i>88</i>
N, Nージエチルヒドロキシルアミン	4.0 g
ジエチレングリコール	0.05g
硫酸3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-	
メタンースルホンアミドエチルーアニリン	5.0 g
亜硫酸カリウム	0.2 g
トリエチレングリコール	0.05g
炭酸カリウム	2 2 g
水酸化カリウム	0.4 g
エチレンジアミン四酢酸, ニーN a 塩	2.2 g
塩化カリウム	2.5 g
1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,4,6-トリスルホン酸,	
三ナトリウム塩	0.3 g
水で1000mlにした;pH10.0	
b) <u>漂白硬膜剤-45秒間-35℃</u>	
チオ硫酸アンモニウム	75 g
亜硫酸水素ナトリウム	13.5g
酢酸アンモニウム	2.0 g
エチレンジアミン四酢酸(鉄アンモニウム塩)	57g
25%アンモニア	9.5 g
水で1000mlにした:nHを酢酸で5 5に鯛飾した	

水で1000mlにした;pHを酢酸で5. 5に調節した

- c) 洗浄-2分間-33℃
- d) 乾燥

絶対不可欠のアナログ露光およびレーザー露光の結果を下記のパラメーターの 形態で示す:

 D_{min} :

未露光領域における濃度

感度E

濃度=0.6に対する横座標

濃度は横座標値(相対的感度値)として示される

ガンマ値G 2:肩階調は濃度 $D=D_{min}+0$. 8 5 における感度点と濃度 $D=D_{mi}$

n+1.60における曲線上の点との間の割線の勾配である。

潜像性能:

実験:層構造1~5を有する未処理サンプルを感光計中でアナログ露光にかけた。5分間、30分間、6時間および24時間後に、露光したサンプルを上記のAP94方法を用いて処理した。約0.5の濃度を有する灰色領域のイエロー、マゼンタおよびシアン色濃度を次に測定

30 した。露光と処理との間の遅れの関数としての濃度における変化が材料の潜像性能に相当する。

結果

[0148]

【表19】



層構造	感光層				潜像性能			註
			131 n秒間	40 m秒間	4.91	30'-1.5'	6h-1.5'	24h-1.5'
1	イエロー	2.85	2.92	2.90	0.10	0.12	0.12	比較例
	マセンタ	3.15	3.14	3.12	0.14	0.15	0.17	
	シアン	3.67	3.34	3.32	0.15	0.20	0.19	
2	√ Σ0−	2.90	2.98	2.95	0.05	0.03	0.04	
	マセンタ	3.16	3.15	3.11	0.13	0.13	0.16	本発明
	シアン	3.67	3.34	3.32	0.15	0.20	0.19	
3	/ID-	2.87	2.92	2.91	0.09	0.10	0.12	
	マセンタ	3.20	3.20	3.18	0.03	0.02	0.05	本発明
	シアン	3.68	3.36	3.33	0.13	0.17	0.16	
4	(III—	2.88	2.89	2.88	0.08	0.10	0.11	
	マセンタ	3.10	3.12	3.14	0.04	0.05	0.07	本発明
	シアン	3.67	3.34	3.32	0.14	0.19	0.18	
5	イエロー	2.99	2.96	2.95	0.09	0.10	0.11	
	マセンタ	3.20	3.18	3.17	0.13	0.14	0.16	
	シアン	3.87	3.54	3.50	-0.02	-0.03	-0.02	本発明

【0149】式 (III) の化合物を含有する乳剤が濃度 における変化の減少を示しそしてその結果として改良さ

れた潜像安定性を示すことは明らかである。

BF01 BF06 BF07 2H023 BA01 BA02 CA07 CC05

フロントページの続き

フロントペー	ージの続き			
(51) Int. C1.	7 識別記号	FΙ	テーマコード(参考	;)
G 0 3 C	7/34	G03C	7/34	
	7/36		7/36	
	7/38		7/38	
	7/392		7/392 B	
(72)発明者	マテイアス・フアイクル	(72)発明者	マリア・ニエトゲン	
	ドイツ・デーー51375レーフエルクーゼ		ドイツ・デーー51375レーフエルクーゼ	
	ン・ピエトーモンドリアンーシュトラーセ		ン・アムシエルフエンブラント19	
	156	(72)発明者	ハインツーホルスト・タイトシヤイト	
(72)発明者	ギコンター・ヘリング		ドイツ・デーー50939ケルン・ジーベン	ゲ
	ドイツ・デーー51519オーデンタール・イ	-	ビルクスアレー189	
	ンデアヒルトシヤイト16	(72)発明者	ラルフ・バイマン	
(72)発明者	トマス・カルシユケ		ドイツ・デーー51373レーフエルクーゼ	
	ドイツ・デーー42799ライヒリンゲン・メ		ン・クリステイアンーへスーシュトラー	セ
	ツホルツ76アー		65	•
(72)発明者	ミヒヤエル・ミスフエルト	(72)発明者	ハインツ・ビーゼン	
	ドイツ・デーー42799ライヒリンゲン・シ		ドイツ・デーー53881オイスキルヘン・:	+
	ユヌースハイデ27		ーゼルベーク16	
		Fターム(参	参考) 2H016 BB04 BD01 BD02 BE02 BF00	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.